

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H01M 8/02	ZNM	H01M 8/02	P 5G301
H01B 1/06		H01B 1/06	A 5H026
H01M 8/10		H01M 8/10	
// H01B 13/00		H01B 13/00	Z

審査請求 有 請求項の数22 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願2002－316739 (P 2002－316739)	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社 大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416
(22) 出願日	平成14年10月30日 (2002. 10. 30)	(72) 発明者	金 惠 慶 大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞955－1 番地 鳳谷マウルアパート148棟701号
(31) 優先権主張番号	2 0 0 1 － 0 6 7 1 4 8	(72) 発明者	趙 周 姫 大韓民国ソウル特別市江東区明逸洞338－8 番地
(32) 優先日	平成13年10月30日 (2001. 10. 30)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

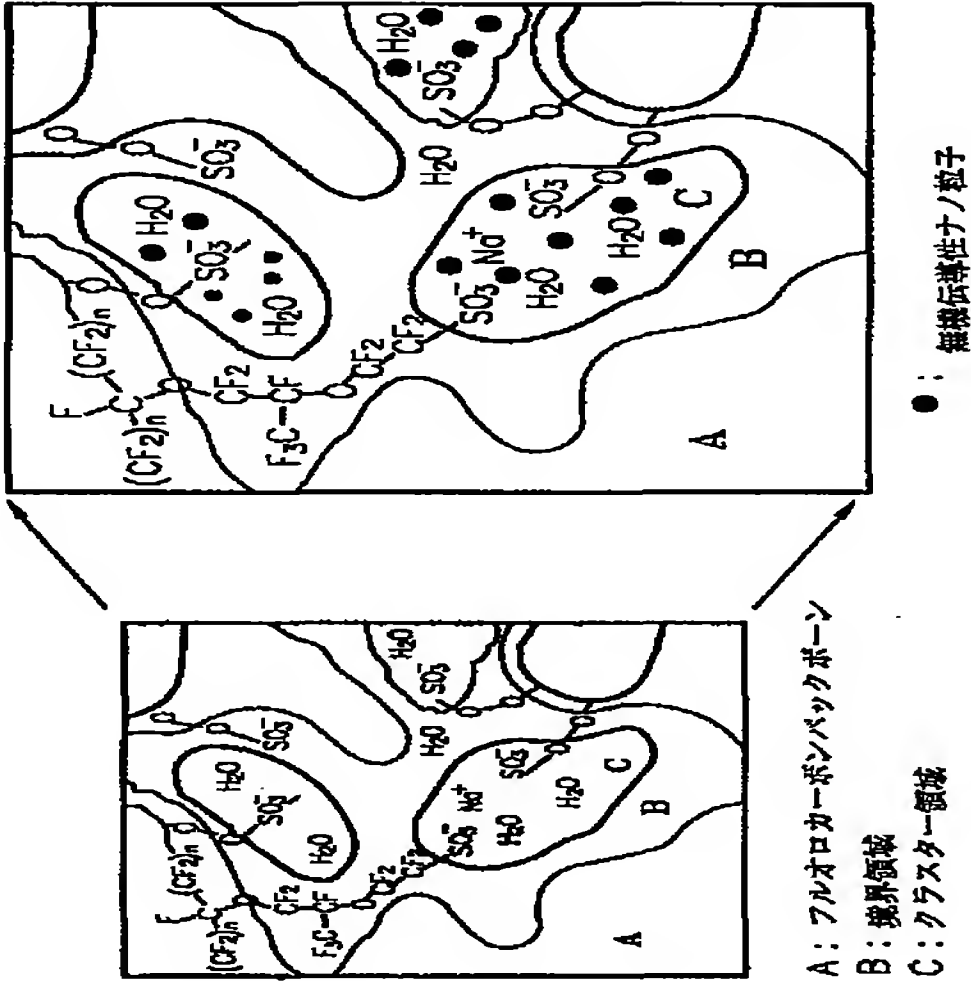
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伝導性無機ナノ粒子を含む高分子電解質及びこれを採用した燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 伝導性無機ナノ粒子を含む高分子電解質及びこれを採用した燃料電池を提供する。

【解決手段】 イオン伝導性高分子膜と、ナノサイズの気孔を有する多孔性支持体と、この多孔性支持体に含浸されたイオン伝導性物質を含む伝導性無機ナノ粒子とを含んでなり、前記伝導性無機ナノ粒子が、前記イオン伝導性高分子膜の極性領域間の凝集により形成されるマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに含浸されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

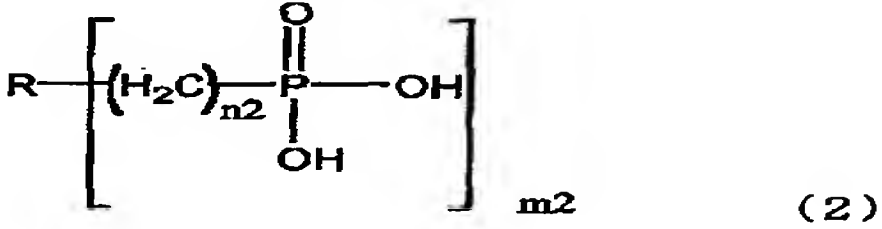
【請求項 1】 イオン伝導性高分子膜と、
ナノサイズの気孔を有する多孔性支持体と、
該多孔性支持体に含浸されたイオン伝導性物質を含む伝導性無機ナノ粒子とを含んでなり、
該伝導性無機ナノ粒子が、該イオン伝導性高分子膜の極性領域間の凝集により形成されるマイクロチャンネル及び該イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンよりなる群から選ばれた少なくとも一つに含浸されてなることを特徴とする高分子電解質。

【請求項 2】 前記イオン伝導性物質が下記化学式 1 で表わされるヘテロポリ酸、下記化学式 2 で表わされるリン酸、硫酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質：

【化 1】



【化 2】



(ただし、式中、Aは水素原子、Na、KまたはNH₄であり、
XはB、Al、Ga、Sn、P、Sb、Te、I及び遷移金属よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
Yは遷移金属であり、
m₁は1～10の整数であり、xは1～10の整数であり、yは1～50の整数であり、zは1～100の整数であり、n₁は2～100の整数であり、
RはC₁～C₂₀のヒドロキシアルキル基、C₁～C₂₀のアルキル基、フェニル基、C₁～C₂₀のアルキル置換フェニル基、ビニール基、C₁～C₂₀のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基及びアミン基よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
m₂は1～10の整数であり、n₂は0～20の整数である。)

【請求項 3】 前記X及びYの遷移金属がW、Mo、P、Si、Co、Cs、V及びNiよりなる群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の高分子電解質。

【請求項 4】 前記伝導性無機ナノ粒子の平均粒径が0.1～300nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

【請求項 5】 前記イオン伝導性高分子膜が4-フッ素化したスルホン化高分子及びベンゼン環を有するスルホ

ン化高分子よりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオン伝導性高分子を含み、前記イオン伝導性高分子膜の厚みが30～200μmであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

【請求項 6】 前記多孔性支持体がシリカ、アルミナ、ジルコニア、ゼオライト及びチタン酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、この多孔性支持体の気孔径が0.1～300nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

10 【請求項 7】 前記多孔性支持体の含量が伝導性無機ナノ粒子100質量部に対して10～90質量部であり、前記イオン伝導性物質の含量が伝導性無機ナノ粒子100質量部に対して10～90質量部であり、前記伝導性無機ナノ粒子の含量が高分子電解質100質量部に対して3～90質量部であり、前記イオン伝導性高分子膜の含量は高分子電解質100質量部に対して10～97質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

【請求項 8】 (a) 界面活性剤に溶媒を加えてオイル相混合物を得る段階と、

(b) 前記混合物にイオン伝導性高分子膜を浸漬させた後に攪拌し、ここにイオン伝導性物質、純水及び塩基を加えて混合物を中和させる段階と、

(c) 前記混合物に多孔性支持体の前駆体を加えて混合する段階と、

(d) 前記(c)段階の結果物から膜を分離した後にこれを洗浄して乾燥する段階とを含み、

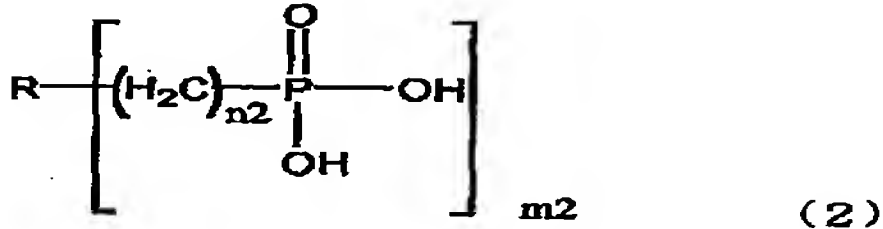
30 前記イオン伝導性高分子膜を構成するイオン伝導性高分子の極性領域間の凝集により形成されるマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子を含浸させることを特徴とする高分子電解質の製造方法。

【請求項 9】 前記イオン伝導性物質が化学式 1 で表わされるヘテロポリ酸、化学式 2 で表わされるリン酸、硫酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 8 に記載の高分子電解質の製造方法：

【化 3】



【化 4】



(ただし、式中、Aは水素原子、Na、KまたはNH₄であり、

XはB、Al、Ga、Sn、P、Sb、Te、I及び遷

移金属よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
Y は遷移金属であり、
m 1 は 1 ～ 1 0 の整数であり、x は 1 ～ 1 0 の整数であり、
y は 1 ～ 5 0 の整数であり、z は 1 ～ 1 0 0 の整数であり、
n₁ は 2 ～ 1 0 0 の整数であり、
R は C₁ ～ C₂₀ のヒドロキシアルキル基、C₁ ～ C₂₀ のアルキル基、フェニル基、C₁ ～ C₂₀ のアルキル置換フェニル基、ビニール基、C₁ ～ C₂₀ のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基及びアミン基よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
m 2 は 1 ～ 1 0 の整数であり、n 2 は 0 ～ 2 0 の整数である。

【請求項 1 0】 前記 (a) 段階において、
溶媒がシクロヘキサン、1-ヘキサノール、イソオクタン、n-ヘキサン、ドデカン、トルエン、デカン、ヘプタン及びヘキサデカンよりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、溶媒の含量がイオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 8, 0 0 0 ～ 1 2, 0 0 0 質量部であることを特徴とする請求項 8 に記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項 1 1】 前記 (a) 段階において、
前記界面活性剤は、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン及びドデシルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の非イオン性界面活性剤、又はソルビタンモノオレエートソルビタンモノパルミテート、ソルビタンセスキオレエート、ソジウムビス (2-エチルヘキシル) スルホキシメート及びジオクチルスルホスクシネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオン性界面活性剤であり、その含量がイオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 0. 5 ～ 3 0 0 質量部であることを特徴とする請求項 8 に記載の高分子電解質。

【請求項 1 2】 前記 (b) 段階において、
純水の含量がイオン伝導性高分子膜を構成するイオン伝導性高分子 1 0 0 質量部に対して 1 ～ 1 0 質量部であり、塩基はアンモニア水及び水酸化ナトリウムよりなる群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項 8 に記載の高分子電解質。

【請求項 1 3】 前記 (c) 段階において、
多孔性支持体の前駆体がジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド及びアルミニウムアルコキシドよりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、その含量がイオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 5 ～ 1 5 0 0 質量部であることを特徴とする請求項 8 に記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項 1 4】 前記 (d) 段階において、
洗浄はアルコール溶媒を用いて行い、乾燥は 8 0 ～ 1 2 0 °C の温度条件下で行うことを特徴とする請求項 8 に記

載の高分子電解質の製造方法。

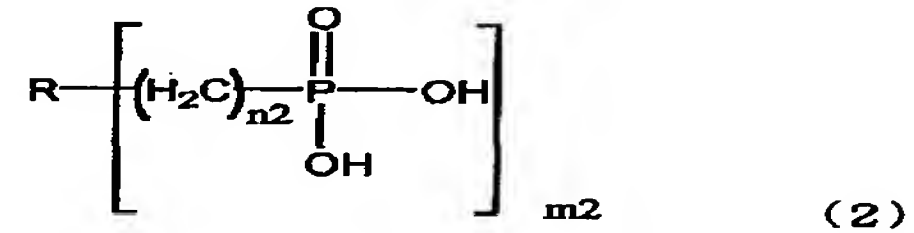
【請求項 1 5】 請求項 1 に記載の高分子電解質を採用することを特徴とする燃料電池。

【請求項 1 6】 前記燃料電池が直接メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【請求項 1 7】 前記イオン伝導性物質が下記化学式 1 で表わされるヘテロポリ酸、下記化学式 2 で表わされるリン酸、硫酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池：



【化 6】



(ただし、式中、A は水素原子、Na、K または NH₄ であり、

X は B、Al、Ga、Sn、P、Sb、Te、I 及び遷移金属よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
Y は遷移金属であり、

m 1 は 1 ～ 1 0 の整数であり、x は 1 ～ 1 0 の整数であり、y は 1 ～ 5 0 の整数であり、z は 1 ～ 1 0 0 の整数であり、
n₁ は 2 ～ 1 0 0 の整数であり、

R は C₁ ～ C₂₀ のヒドロキシアルキル基、C₁ ～ C₂₀ のアルキル基、フェニル基、C₁ ～ C₂₀ のアルキル置換フェニル基、ビニール基、C₁ ～ C₂₀ のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基及びアミン基よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、
m 2 は 1 ～ 1 0 の整数であり、n 2 は 0 ～ 2 0 の整数である。)

【請求項 1 8】 前記 X 及び Y の遷移金属が W、Mo、P、Si、Co、Cs、V 及び Ni よりなる群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の燃料電池。

【請求項 1 9】 前記伝導性無機ナノ粒子の平均粒子が 0. 1 ～ 3 0 0 nm であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【請求項 2 0】 前記イオン伝導性高分子膜が 4-フッ素化したスルホン化高分子及びベンゼン環を有するスルホン化高分子よりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオン伝導性高分子を含み、前記イオン伝導性高分子膜の厚みが 3 0 ～ 2 0 0 μm であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【請求項 2 1】 前記多孔性支持体がシリカ、アルミナ、ジルコニア、ゼオライト及びチタン酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、この多孔性支持体の気孔径が 0. 1 ～ 3 0 0 n m であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【請求項 2 2】 前記多孔性支持体の含量が伝導性無機ナノ粒子 1 0 0 質量部に対して 1 0 ～ 9 0 質量部であり、前記イオン伝導性物質の含量が伝導性無機ナノ粒子 1 0 0 質量部に対して 1 0 ～ 9 0 質量部であり、前記伝導性無機ナノ粒子の含量が高分子電解質 1 0 0 質量部に対して 3 ～ 9 0 質量部であり、前記イオン伝導性高分子膜の含量は高分子電解質 1 0 0 質量部に対して 1 0 ～ 9 7 質量部であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は伝導性無機ナノ粒子を含む高分子電解質及びこれを採用した燃料電池に係り、より詳細には、伝導性無機ナノ粒子を含んでいるためにイオン伝導性に優れ、しかもメタノールの通路遮断効果の優れた高分子電解質及びこれを採用した燃料電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】直接メタノール燃料電池（以下、「DMFC」と称する。）は燃料としてメタノールなどの液体を直接的に電極に供給するので、燃料改質器や高分子電解質燃料電池のように付加的な水素貯蔵設備が不要であり、しかも極限状況に対する適応性に優れているので超小型化が可能である。さらに、そのエネルギー密度が高く、清浄エネルギー源としての利用価値が極めて高い。かかる DMFC の性能及び価格を取り決める最も重要な要素の一つは高分子電解質である。

【 0 0 0 3 】高分子膜として一般的に使われるフッ素系高分子膜を用いれば、メタノールが酸化されずに水化した状態で移動し易いために、高分子膜を通じてメタノールのクロスオーバー現象が起こる。かかるクロスオーバーが増えるほど燃料電池のポテンシャルの減少が大きくなって酸素の還元反応を妨げ、これは、DMFC の性能を低下させる主原因となる。特に、DMFC を実用化させるためにはメタノールのクロスオーバーを抑制することが先決課題である。

【 0 0 0 4 】従って、DMFC において、アノードとカソードとの間に、メタノールの直接的な移動を防ぎつつ水素イオンのみ伝達できる一種の障壁が要求される。

【 0 0 0 5 】しかし、高分子電解質としてかかるクロスオーバーの問題点を解決して水素イオンのみ移動させる膜を用いるとしても、高分子電解質の水素イオンの伝導性が低いならば、これにより新しい過電圧が生じて DMFC の性能が低下し易い。

【 0 0 0 6 】電極の内部に多量の触媒を含ませてメタノ

ールのクロスオーバーの影響を最小化させる方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 7 】ところが、この方法は、メタノールのクロスオーバーを満足できるほどに抑制できないため、メタノールのクロスオーバーを防げる根源的な対策とは言えない。この理由から、高分子電解質膜そのものを改善させてメタノールのクロスオーバーを防ぎ、DMFC の性能を向上させる方法に関する研究が盛んになされつつある。

【 0 0 0 8 】多孔性支持体の両面に固体電解質膜を接合させてメタノールのクロスオーバーを低減する方法が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。そして、電解質膜の内部にメタノールを集められるチャンネル又は通路を形成し、この電解質膜に触媒を加えてメタノールを酸化させる方法が開示されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

【 0 0 0 9 】しかし、この方法によれば、電解質膜の内部のチャンネル又は通路によりメタノールのクロスオーバーが反って増えてしまい、膜の伝導性を大きく低下させるために、性能の向上が期待し難い。なおかつ、触媒及び支持体などの使用は今でも高い固体電解質の値段を一層高める結果となり、実用化の側面では望ましくない。

【 0 0 1 0 】ゼオライト及びジルコニウム系の無機物を高分子電解質内に分散させて DMFC のクロスオーバーを低減させる方法が開示されている（例えば、特許文献 4 参照。）。

【 0 0 1 1 】しかし、この方法によれば、下記の如き問題点が生じる。

【 0 0 1 2 】すなわち、無機粒子を高分子電解質形成用組成物内に含める必要があるため、高分子電解質形成用組成物を塩基性の状態にしなければならないなど、工程上の困難さがある。そして、無機粒子が高分子電解質膜の内部に単純に分散して存在するからにはメタノールのクロスオーバーを効率良く防ぐことはできるものの、水素イオンの伝導性が下がる。

【 0 0 1 3 】以上述べたように、DMFC 中のメタノールのクロスオーバーを低減させるための各種の試みがなされているとはいえ、水素イオンの低下の側面からは、今までも少なくない技術的限界を有している。

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】米国特許第 5, 8 7 4, 1 8 2 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 7 9 5, 6 6 8 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 9 5 8, 6 1 6 号明細書

【特許文献 4】米国特許 5, 9 1 9, 5 8 3 号明細書

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする第 1 目的は、前記問題点を解決するために、伝導性が高いナノサイズの伝導性粒子を高分子電解質の内部に分散させることによりメタノールのクロスオ

ーバーの低減効果が大きくなると共に、イオン伝導度特性にも優れた高分子電解質及びその製造方法を提供することにある。

【0016】本発明が解決しようとする第2目的は、前記高分子電解質を採用することにより電池の効率が改善された燃料電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記第1目的を達成するために、本発明では、イオン伝導性高分子膜と、ナノサイズの気孔を有する多孔性支持体と、この多孔性支持体

に含浸されたイオン伝導性物質を含む伝導性無機ナノ粒子とを含んでなり、前記伝導性無機ナノ粒子が、前記イオン伝導性高分子膜の極性領域間の凝集により形成されるマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに含浸されてなることを特徴とする高分子電解質を提供する。

【0018】前記イオン伝導性物質が下記化学式1で表わされるヘテロポリ酸、下記化学式2で表わされるリン酸、硫酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種である：

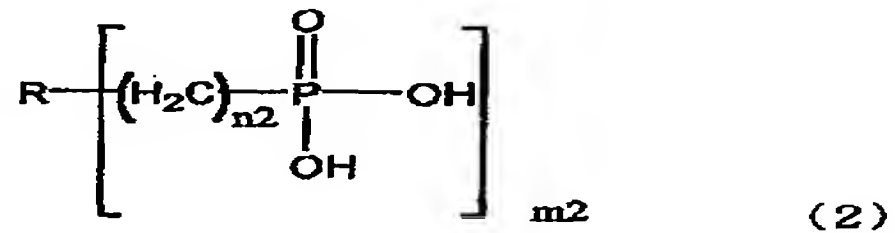
【0019】

【化7】



【0020】

【化8】



【0021】（ただし、式中、Aは水素原子、Na、KまたはNH₄であり、XはB、Al、Ga、Sn、P、Sb、Te、I及び遷移金属よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、Yは遷移金属であり、m1は1～10の整数であり、xは1～10の整数であり、yは1～50の整数であり、zは1～100の整数であり、n1は2～100の整数であり、RはC₁～C₂₀のヒドロキシアルキル基、C₁～C₂₀のアルキル基、フェニル基、C₁～C₂₀のアルキル置換フェニル基、ビニール基、C₁～C₂₀のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基及びアミン基よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、m2は1～10の整数であり、n2は0～20の整数である。）。

【0022】前式1において、前記X及びYの遷移金属がW、Mo、P、Si、Co、Cs、V及びNiよりなる群から選ばれたいずれか一種である。

【0023】前記伝導性無機ナノ粒子の平均粒径が0.1～300nmであることが望ましい。そして、前記イ

オン伝導性高分子膜が4-フッ素化したスルホン化高分子及びベンゼン環を有するスルホン化高分子よりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオン伝導性高分子を含み、前記イオン伝導性高分子膜の厚みが30～200μmであることが望ましい。

【0024】前記多孔性支持体はシリカ、アルミナ、ジルコニア、ゼオライト及びチタン酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、この多孔性支持体の気孔径が0.1～300nmであることが望ましい。

10 【0025】本発明の高分子電解質において、前記多孔性支持体の含量は伝導性無機ナノ粒子100質量部に対して10～90質量部であり、前記イオン伝導性物質の含量は伝導性無機ナノ粒子100質量部に対して10～90質量部であり、前記伝導性無機ナノ粒子の含量は高分子電解質100質量部に対して3～90質量部であり、前記イオン伝導性高分子膜の含量は高分子電解質100質量部に対して10～97質量部であることが望ましい。

20 【0026】本発明の第1目的は、（a）界面活性剤に溶媒を加えてオイル相混合物を得る段階と、（b）前記混合物にイオン伝導性高分子膜を浸漬させた後に攪拌し、ここにイオン伝導性物質、純水及び塩基を加えて混合物を中和させる段階と、（c）前記混合物に多孔性支持体の前駆体を加えて混合する段階と、（d）前記

（c）段階の結果物から膜を分離した後にこれを洗浄して乾燥する段階とを含み、前記イオン伝導性高分子膜を構成するイオン伝導性高分子の極性領域間の凝集により形成されるマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子を含浸させることを特徴とする高分子電解質の製造方法によって達成される。

30 【0027】前記（a）段階において、前記溶媒は、シクロヘキサン、1-ヘキサノール、イソオクタン、n-ヘキサン、ドデカン、トルエン、デカン、ヘプタン及びヘキサデカンよりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、溶媒の含量がイオン伝導性物質100質量部に対して8,000～12,000質量部であることが望ましい。

40 【0028】前記（a）段階において、前記界面活性剤は、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン及びドデシルエーテルよりなる群から選ばれた非イオン性界面活性剤、又はソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンセスキオレエート、ソジウムビス（2-エチルヘキシル）スルホキシメート及びジオクチルスルホスクシネートよりなる群から選ばれたイオン性界面活性剤であり、その含量がイオン伝導性物質100質量部に対して0.5～300質量部であることが望ましい。

50 【0029】そして、前記（b）段階において、純水の

含量はイオン伝導性高分子膜を構成するイオン伝導性高分子 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 1 0 質量部であり、塩基はアンモニア水及び水酸化ナトリウムよりなる群から選ばれたいずれか一種であることが望ましい。

【 0 0 3 0 】前記 (c) 段階において、多孔性支持体の前駆体がジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド及びアルミニウムアルコキシドよりなる群から選ばれた少なくとも一種であり、その含量がイオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 5 0 0 質量部であることが望ましい。

【 0 0 3 1 】前記 (d) 段階において、洗浄はアルコール溶媒を用いて行い、乾燥は 8 0 ~ 1 2 0 ℃ の温度条件下で行うことが望ましい。

【 0 0 3 2 】本発明の第 2 目的は、前記高分子電解質を採用することを特徴とする燃料電池によって達成される。特に、本発明に燃料電池は、DMFC であることが望ましい。

【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】本発明の原理を説明するに先立って、本発明で使う「マイクロチャンネル」という用語を定義しておく。これは、伝導性高分子膜を構成している極性部分及び非極性部分のうち極性部分が互いに凝集して形成される経路の一種である。

【 0 0 3 4 】本発明に係る高分子電解質は、伝導性無機ナノ粒子が電解質を構成するイオン伝導性高分子膜のマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに含浸されているような構造となっている。

【 0 0 3 5 】以下、図 1 を参照し、本発明の一態様による高分子電解質の構造をより詳細に説明する。

【 0 0 3 6 】図 1 は、イオン伝導性高分子としてフルオロカーボンイオノマー (fluorocarbon ionomer) を使った場合を示している。これを参照すれば、前記イオノマーは非極性領域と極性領域とに区分けされる。フルオロカーボンバックボーン A そのものは非極性領域である。高分子電解質が水又はアルコール溶液内で水化 (hydrated) すれば、フルオロカーボンバックボーン A 内の自由体積が嵩む。バックボーン末端の陰イオン及び陽イオンが存在する領域は極性領域であり、高分子電解質が水又はアルコール溶液内で水化すれば、前記極性領域も嵩む。

【 0 0 3 7 】図 1 に示されるように、このような極性領域 (クラスター領域、C で表示) は互いに凝集してマイクロチャンネルを形成し、このマイクロチャンネル及び高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子が含浸されている。図 1 において、B は境界領域を表わす。伝導性無機ナノ粒子は多孔性支持体とその中に含有されたイオン伝導性物質から構成される。このように、多孔性支持体は伝導性無機ナノ粒子の構成要素の一つであり、図 1 に示すように、クラスター領域が連

結されたマイクロチャンネル内に含浸されて存在する。

【 0 0 3 8 】以下、本発明に係る高分子電解質の製造方法を説明する。

【 0 0 3 9 】まず、界面活性剤を溶媒に分散させてオイル相混合物を得る。このとき、界面活性剤としては、トリトン (ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド) 、ベロール 2 6 (ポリオキシエチレンノニールフェニルエーテル) 、ベロール 1 6 0 (ポリオキシエチレンドデシルエーテル) 及びベロール 2 6 7 (ポリオキシエチレンノニールフェニルエーテル) よりなる群から選ばれた非イオン性界面活性剤、又は SPAN (ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノパルミテート) 、アラセル (ソルビタンセスキオレエート) 、AOT (ソジウムビス (2 - エチルヘキシル) スルホキシルメート及びジオクチルスルホスクシネートよりなる群から選ばれたイオン性界面活性剤が使用できる。この界面活性剤はエマルジョンを形成する役割をする。この界面活性剤の含量は、通常、イオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 3 0 0 質量部である。そして、前記界面活性剤を分散させる溶媒としては、イソオクタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、ドデカン、トルエン、デカン、ヘプタン、ヘキサデカン及び 1 - ヘキサノールよりなる群から選ばれた少なくとも一種を使用する。この溶媒はオイル相を形成する役割を果たす。そして、この溶媒の含量は、通常、イオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 8 , 0 0 0 ~ 1 2 , 0 0 0 質量部である。もし、溶媒の含量が前記範囲から外れる場合には所望の粒子径が得られず、粒子が凝集して数マイクロ単位にまで大きくなる恐れがあり、しかも均一な粒子径が得られ難くなるため、望ましくない。

【 0 0 4 0 】次に、前記オイル相混合物にイオン伝導性高分子膜を浸漬させた後、これを十分に攪拌する。ここで、イオン伝導性高分子膜としては 4 - フッ素化したスルホン化高分子膜又はベンゼン環を有するスルホン化高分子膜を使用することが好ましい。前記 4 - フッ素化したスルホン化高分子膜としては、ナフィオン 1 1 2 膜 (デュポン社製) 、ナフィオン 1 1 5 膜 (デュポン社製) 、アシプレックス膜 (旭ガラス社製) 、ゴアメンブレン、完全フッ素化スルホン酸膜、スルホン化したポリスチレン膜、スルホン化したポリイミド膜、ポリベンジイミダゾール膜、スルホン化したポリエーテルスルホン膜などが挙げられる。また、前記ベンゼン環を有するスルホン化高分子膜としては、ベンゼン環を有するポリエーテルスルホン膜、ベンゼン環を有するポリスルホン膜、ベンゼン環を有するポリスチレン膜などが挙げられる。このとき、イオン伝導性高分子膜の厚みは 3 0 ~ 2 0 0 μ m であることが望ましい。もし、イオン伝導性高分子膜の厚みが 3 0 μ m 未満であれば、無機物の含浸に際して高分子膜が崩れ易く、2 0 0 μ m を超えれば抵抗が増えてイオン伝導度が下がるために、望ましくない。

10

30

40

50

イオン伝導性高分子膜の含量は高分子電解質 1 0 0 質量部に対して 1 0 ~ 9 7 質量部であることが好ましい。

【0 0 4 1】次に、前記結果物にイオン伝導性物質及び純水を加え、塩基を使って混合物を中和させる。ここで、イオン伝導性物質としては、化学式 1 で表わされるヘテロポリ酸、化学式 2 で表わされるリン酸、硫酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種を使用する。そして、このイオン伝導性物質の含量は伝導性無機ナノ粒子 1 0 0 質量部に対して 1 0 ~ 9 0 質量部であることが望ましい。もし、イオン伝導性物質の含量が前記範囲から外れれば、伝導性無機ナノ粒子の伝導度の側面から望ましくない。

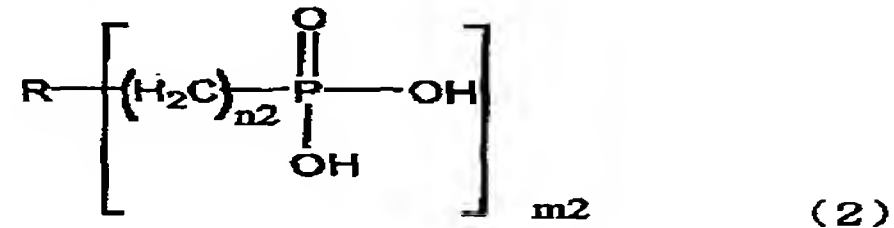
【0 0 4 2】

【化 9】



【0 0 4 3】

【化 1 0】



【0 0 4 4】（ただし、式中、A は水素原子、Na、K または NH₄ であり、X は B、Al、Ga、Sn、P、Sb、Te、I 及び遷移金属よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、Y は遷移金属であり、m₁ は 1 ~ 1 0 の整数であり、x は 1 ~ 1 0 の整数であり、y は 1 ~ 5 0 の整数であり、z は 1 ~ 1 0 0 の整数であり、n₁ は 2 ~ 1 0 0 の整数であり、R は C₁ ~ C₂₀ のヒドロキシアルキル基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、フェニル基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル置換フェニル基、ビニル基、C₁ ~ C₂₀ のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基及びアミン基よりなる群から選ばれたいずれか一種であり、m₂ は 1 ~ 1 0 の整数であり、n₂ は 0 ~ 2 0 の整数である。）。

【0 0 4 5】前記化学式 1 及び 2 において、遷移金属の具体例としては W、Mo、P、Si、Co、Cs、V 及び Ni が挙げられ、C₁ ~ C₂₀ のヒドロキシアルキル基の具体例としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられ、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基の具体例としてはメチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが挙げられ、C₁ ~ C₂₀ のアルキル置換フェニル基の具体例としてはメチルフェニル基、エチルフェニル基などが挙げられ、C₁ ~ C₂₀ のハロゲン化アルキル基の具体例としてはクロロメチル基、クロロエチル基などが挙げられ、ハロゲン化フェニル基の具体例としてはクロロフェニル基などが挙げられ、ハロゲン化メチルフェニル基の具体例としてはクロロメチルフェニル基などが挙

げられる。

【0 0 4 6】特に、前記化学式 1 で表わされるヘテロポリ酸は、1 2 - タングスト (VI) リン酸、シリコタングスト (VI) リン酸、タングストケイ酸、ハイドロゲンタングストケイ酸セシウム (cesium hydrogen tungstosilicate)、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、モリブドジリン酸アンモニウム (ammonium molybdodiphosphate)、モリブドリン酸ナトリウム (sodium molybdophosphate)、タングストリン酸カリウム (potassium tungstophosphate)、モリブドジバナドリリン酸カリウム (potassium molybdodivanadophosphate) であることが望ましい。

【0 0 4 7】前記塩基としては、反応混合物を中和できるものであればいずれも使用可能であり、その具体例としてはアンモニア水、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。そして、この塩基の含量は反応混合物の pH 範囲を 5 ~ 7 に維持できるように調節する。さらに、前記純水の含量は、通常、イオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 6 0 ~ 7 0 質量部である。純水の含量が前記範囲から外れれば粒子が凝集してしまうという問題点がある。

【0 0 4 8】次に、前述のように中和した反応混合物に多孔性支持体の前駆体を加えて攪拌することにより、イオン伝導性高分子膜内のマイクロチャンネル内及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子を含浸させる。ここで、多孔性支持体の前駆体は、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、テトラエチルオルトシリケートなどのシリコンアルコキシド及びアルミニウムアルコキシドよりなる群から選ばれた少なくとも一種である。また、この多孔性支持体の前駆体の含量は、通常、イオン伝導性物質 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 5 0 0 質量部である。多孔性支持体の前駆体の含量が前記範囲から外れた場合には所望の粒子径よりも一層大きい粒子を得られるために、望ましくない。

【0 0 4 9】次に、前記結果物から膜を取り出した後、これを洗浄して界面活性剤を除去する。前記洗浄時の溶媒としては、エタノールなどのアルコール溶媒を使用する。

【0 0 5 0】次に、前記結果物を乾燥することにより、イオン伝導性高分子のマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子が含浸されている構造を有する本発明の高分子電解質を完成する。

【0 0 5 1】前記乾燥段階は、使用したイオン伝導性高分子膜の種類に応じてその温度を異にするが、8 0 ~ 1 2 0 °C の温度範囲内で行うことが望ましい。

【0 0 5 2】前述の製造過程に従い製造された本発明に係る高分子電解質はイオン伝導性高分子膜と、ナノサイ

ズの気孔を有する多孔性支持体と、この多孔性支持体に含浸されたイオン伝導性物質とを含む伝導性無機ナノ粒子を含んでなる。ここで、多孔性支持体は気孔径が0. 1 ～ 3 0 0 n mであり、好ましくは0. 1 ～ 5 0 n mであり、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ゼオライト及びチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも一種である。そして、この多孔性支持体の含量は伝導性無機ナノ粒子1 0 0 質量部に対して1 0 ～ 9 0 質量部であることが望ましい。もし、多孔性支持体の気孔径及び含量が前記範囲から外れる場合には、イオン伝導性物質が多孔性支持体内に安定的に含浸され難いため、望ましくない。また、イオン伝導性物質の含量は伝導性無機ナノ粒子1 0 0 質量部に対して9 0 ～ 1 0 質量部であることが望ましい。

【 0 0 5 3 】 また、本発明に係る伝導性無機ナノ粒子の粒径は、通常、0. 1 ～ 3 0 0 n mであり、好ましくは0. 1 ～ 5 0 n mであることが望ましい。もし、伝導性無機ナノ粒子の粒径が3 0 0 n mを超えれば高分子膜内のマイクロチャンネル内に含浸できず、0. 1 n m未満であれば経時的に伝導性無機ナノ粒子の溶出が現れるため、望ましくない。そして、伝導性無機ナノ粒子の含浸量は高分子電解質1 0 0 質量部に対して3 ～ 9 0 質量部であることが望ましい。もし、伝導性無機ナノ粒子の含浸量が9 0 質量部を超えれば高分子膜が形成され難く、3 質量部未満であれば伝導性無機ナノ粒子の付加効果が極めて低い。

【 0 0 5 4 】 後述の実施例 1 において、出発物質である多孔性支持体前駆体とイオン伝導性物質を用いて高分子電解質を形成する反応収率が1 0 0 %、多孔性支持体前駆体から同量の多孔性支持体が得られると仮定すると、伝導性無機ナノ粒子の含量は最大でイオン伝導性物質と多孔性支持体の含量を合わせたものとなる。イオン伝導性高分子膜の質量は実質的に変化しませんので、最終的に得られる高分子電解質の質量の最大値は伝導性無機ナノ粒子の含量とイオン伝導性高分子膜の質量を合わせたものといえる。さらに、多孔性支持体前駆体から多孔性支持体を分離する必要がなく、インサイチュウ反応によって進めることができる。

【 0 0 5 5 】 一方、本発明に係る燃料電池は、前述の過程に従い製造された高分子電解質をアノードとカソードとの間に介在させて単一セルを形成することにより完成される。この種の燃料電池は水素イオン交換膜燃料電池及びDMF C等を含む。特に、DMF Cに本発明に係る高分子電解質が採用されれば、この膜の内部に含まれている伝導性無機ナノ粒子の含量が増えるほどメタノールのクロスオーバー量が減るので、電池の効率が大幅に向上する。

【 0 0 5 6 】 本発明に係る高分子電解質は燃料電池、センサー、電気化学的ディスプレイなどに使用でき、特に、燃料電池の電解質膜として使用されれば、イオン伝

導度に優れ、メタノールのクロスオーバーを効率良く低減できるので、電池の効率が改善される。

【 0 0 5 7 】

【実施例】 以下、本発明を下記の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明が下記実施例に限定されることはない。

【 0 0 5 8 】 （実施例 1：高分子電解質の製造） ジオクチルスルホスクシネート 7. 1 2 g をシクロヘキサン 3 0 0 g 及び 1 - ヘキサノール 6 0 g に完全に溶解させてオイル相を形成した後、ここにナフィオン 1 1 5 膜（膜厚：1 2 0 ～ 1 3 0 μ m、アルドリッチケミカル社製） 7 3. 6 7 g を浸漬させて攪拌した。前記混合物に 1 2 - タングスト（V I）リン酸（H₃ P W₁₂ O₄₀・n H₂ O、ここで、n は 6 ないし 8） 3 g 及び純水 2 g を加え、アンモニア水 1 g を使って混合物の pH を 5 ～ 7 の範囲内に調節した後、3 0 分間攪拌した。

【 0 0 5 9 】 次に、前記混合物にテトラエチルオルトシリケート 1 0 g を加えて 3 6 ～ 4 8 時間攪拌した。

【 0 0 6 0 】 前記結果物から膜を取り出した後にエタノールを使って洗浄を行って界面活性剤を除去した。これを 9 0 ℃の温度条件下で乾燥してシリカ上に 1 2 - タングスト（V I）リン酸が含浸されたシリカナノ粒子がナフィオン高分子膜のマイクロチャンネル内及び高分子バックボーンのうち少なくとも一つに含浸された高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 1 】 （実施例 2） ジオクチルスルホスクシネートの含量を 1 g に変え、1 2 - タングスト（V I）リン酸（H₃ P W₁₂ O₄₀・n H₂ O、ここで、n は 6 ないし 8）の含量を 2 8. 5 5 g に変え、テトラエチルオルソシリケートの含量を 4 1. 6 0 g に変えた以外は、実施例 1 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 2 】 （実施例 3） 1 2 - タングスト（V I）リン酸（H₃ P W₁₂ O₄₀・n H₂ O、ここで、n は 6 ないし 8）の含量を 3 g に変え、アンモニア水の含量を 0. 1 4 g に変えた以外は、実施例 2 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 3 】 （実施例 4） 純水の含量を 3 6 g に変え、テトラエチルオルソシリケートの含量を 1 0 g に変えた以外は、実施例 3 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 4 】 （実施例 5） 1 2 - タングスト（V I）リン酸（H₃ P W₁₂ O₄₀・n H₂ O、ここで、n は 6 ないし 8）の含量を 2 8. 5 5 g に変え、アンモニア水の含量を 1 g に変えた以外は、実施例 4 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 5 】 （実施例 6） 1 2 - タングスト（V I）リン酸（H₃ P W₁₂ O₄₀・n H₂ O、ここで、n は 6 ないし 8）の含量を 3 g に変え、テトラオルソシリケートの含量を 4 1. 6 0 g に変えた以外は、実施例 5 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 6 】 (実施例 7) 1 2 - タングスト (V I) リン酸 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 、ここで、 n は 6 ないし 8) の含量を 2 8 . 5 5 g に変え、アンモニア水の含量を 0 . 1 4 g に変えた以外は、実施例 6 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 7 】 (実施例 8) 純水の含量を 2 g に変え、テトラオルトシリケートの含量を 1 0 g に変えた以外は、実施例 7 の方法と同様にして高分子電解質を製造した。

【 0 0 6 8 】 前記実施例 1 ないし 8 に従い製造された高分子電解質において、シリカナノ粒子の粒径分布を測定した。このとき、シリカナノ粒子の粒径の測定は、ハーニウェル社製の M I C R O T R A C - U P A 1 5 0 を用い、無機粒子を水溶液に分散させた後にレーザの散乱度を測定して行った。

【 0 0 6 9 】 測定の結果、実施例 1 ないし 8 に従い製造された伝導性無機粒子の粒径は約 5 ~ 2 0 0 n m であった。特に、図 5 は、実施例 3 に従い製造されたシリカナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。これを参照すれば、平均粒径が約 5 n m であるということが確かめられる。図 5 において、Y 軸の「% P A S S」は所定粒径以下の粒子の蓄積量を百分率で示すものであり、X 軸の「% C H A N」は所定粒径の粒子量を百分率で示すものである。

【 0 0 7 0 】 一方、前記実施例 1 ないし 8 に従い製造された高分子電解質及びナフィオン高分子膜内のタングステン (W) の含量を誘導結合プラズマ (I C P) を使って分析し、その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

区分	W の含量 (wt %)
実施例 1	0 . 0 8 5
実施例 2	0 . 4 4 4
実施例 3	0 . 7 9 6
実施例 4	0 . 0 7 8
実施例 5	0 . 0 8 4
実施例 6	0 . 0 2 5
実施例 7	0 . 4 3 1
実施例 8	0 . 0 8 2
ナフィオン 1 1 5 高分子膜	0 . 0 0 8 0

【 0 0 7 2 】 前記表 1 を参照すれば、実施例 1 ないし 8 に従い製造された高分子電解質では、W の含量がナフィオン 1 1 5 高分子膜に比べて著しく増えていることが分かる。これより、高分子電解質のナフィオン 1 1 5 高分子膜内にシリカナノ粒子が含浸されているということが確かめられる。

【 0 0 7 3 】 前記実施例 3 に従い製造された高分子電解質のイオン伝導度を測定し、その結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 4 】 図 2 を参照すれば、実施例 3 に従い製造された高分子電解質は、イオン伝導度に優れているという

ことが分かる。

【 0 0 7 5 】 この方法と同様にして実施例 1、2、4 ないし 8 に従い製造された高分子電解質のイオン伝導度を測定したところ、実施例 3 とほとんど類似した結果が得られた。

【 0 0 7 6 】 (実施例 9 : D M F C の製造) 前記実施例 1 に従い製造された高分子電解質を、蒸留水を使って洗浄した後に 9 5 ° C の温度条件下で乾燥した。次に、その結果物の両側に P t R u アノード電極及び P t カソード電極を取り付けて単一セルを形成することにより、D M F C を製造した。

【 0 0 7 7 】 (実施例 1 0 ないし 1 6) 実施例 1 の高分子電解質に代えて実施例 2 ないし 8 の高分子電解質を使用した以外は、実施例 9 の方法と同様にして D M F C を製造した。

【 0 0 7 8 】 (比較例 1) 実施例 1 の高分子電解質に代えてナフィオン 1 1 2 高分子膜を使用した以外は、実施例 9 の方法と同様にして D M F C を製造した。

【 0 0 7 9 】 (比較例 2) 実施例 1 の高分子電解質に代えてナフィオン 1 1 5 高分子膜を使用した以外は、実施例 9 の方法と同様にして D M F C を製造した。

【 0 0 8 0 】 図 3 は、前記実施例 1 2 及び比較例 1 及び 2 に従い製造された D M F C の電池効率を評価したグラフである。このとき、電池効率の評価は、ポテンシャルに対する電流密度とメタノールのクロスオーバーによる電流密度の減少量に基づいて行った。ポテンシャルに対する電流密度が大きいほど、そしてメタノールのクロスオーバーによる電流密度の減少量が小さいほど燃料電池の効率は高い。その測定結果を図 3 及び図 4 に示す。

【 0 0 8 1 】 図 3 を参照すれば、実施例 1 2 に従い製造された D M F C は、これに対応する比較例 1 及び 2 に従い製造された D M F C にほとんど似た性能を有する。すなわち、ポテンシャルに対する電流密度が比較例 1 及び 2 に比べて十分高い。図 3 の「5 w t % 及び 3 0 w t % のナノ粒子」において、ナノ粒子の含量はナフィオン 1 1 5 膜の浸漬前及び浸漬後の重さを測定して計算される。

【 0 0 8 2 】 図 4 において、Y 軸はメタノールのクロスオーバーによる電流密度の減少量を示す。これを参照すれば、ナフィオン 1 1 5 膜を使った場合 (比較例 2) の電流密度の減少量に比べて、実施例 1 2 に従い製造された D M F C の高分子電解質の電流密度の減少量が相対的に小さいということが分かる。これより明らかなように、実施例 1 2 の場合が比較例 2 の場合に比べてメタノールのクロスオーバー量が小さい。

【 0 0 8 3 】

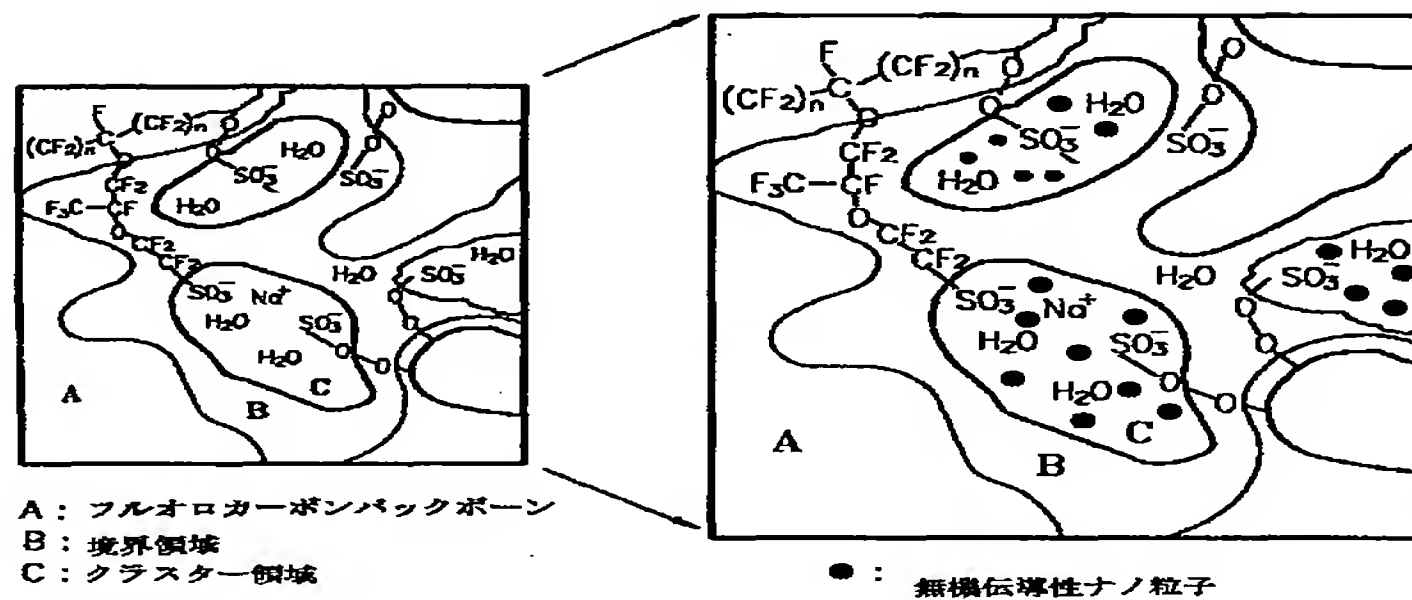
【発明の効果】 本発明に係る高分子電解質は、イオン伝導性高分子膜のマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子が含浸されているので、メタノー

ルの流路が小さくできてメタノールのクロスオーバーが低減でき、イオン伝導性にも優れている。従って、この種の高分子電解質を採用した燃料電池はメタノールのクロスオーバーを効率良く低減できて高い水素イオン伝導性を有し、その結果、水素イオンの伝達速度が高められる。これにより、かかる高分子電解質を採用した燃料電池の効率が顕著に改善される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るイオン伝導性高分子膜内のマイクロチャンネル及び前記イオン伝導性高分子膜の高分子バックボーンのうち少なくとも一つに伝導性無機ナノ粒子

【図 1】



が含浸されていることを示す図面である。

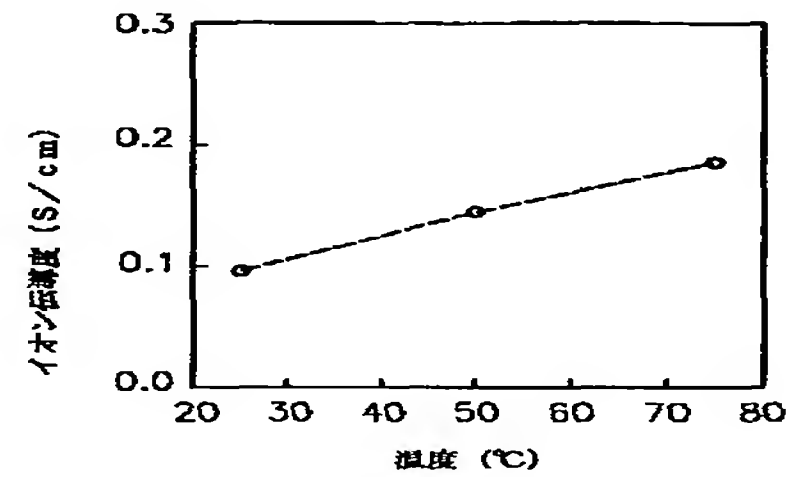
【図 2】本発明の実施例 3 に従い製造された高分子電解質のイオン伝導度を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 1 2 及び比較例 1 及び 2 に従い製造された DMFC において、電流密度によるセルポテンシャルの変化を示すグラフである。

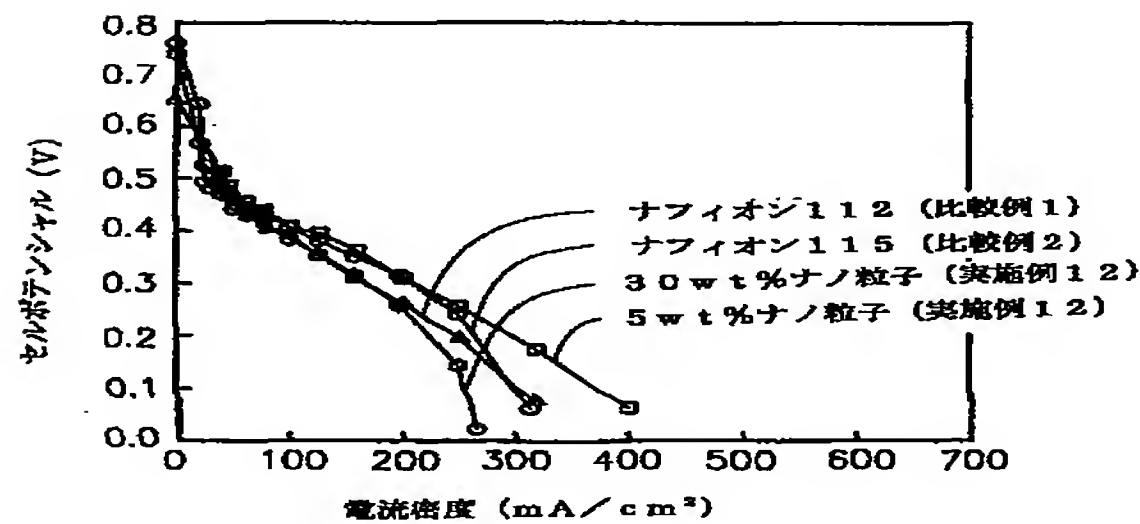
【図 4】本発明の実施例 1 2 及び比較例 2 に従い製造された DMFC において、メタノールのクロスオーバーを示すグラフである。

【図 5】本発明の実施例 3 に従い製造されたシリカナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。

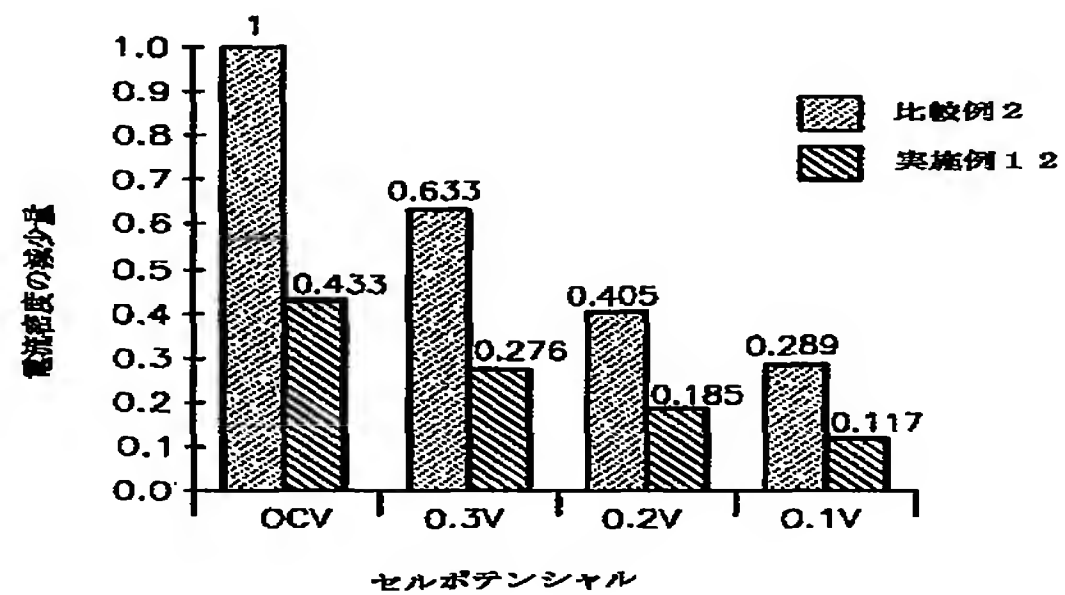
【図 2】



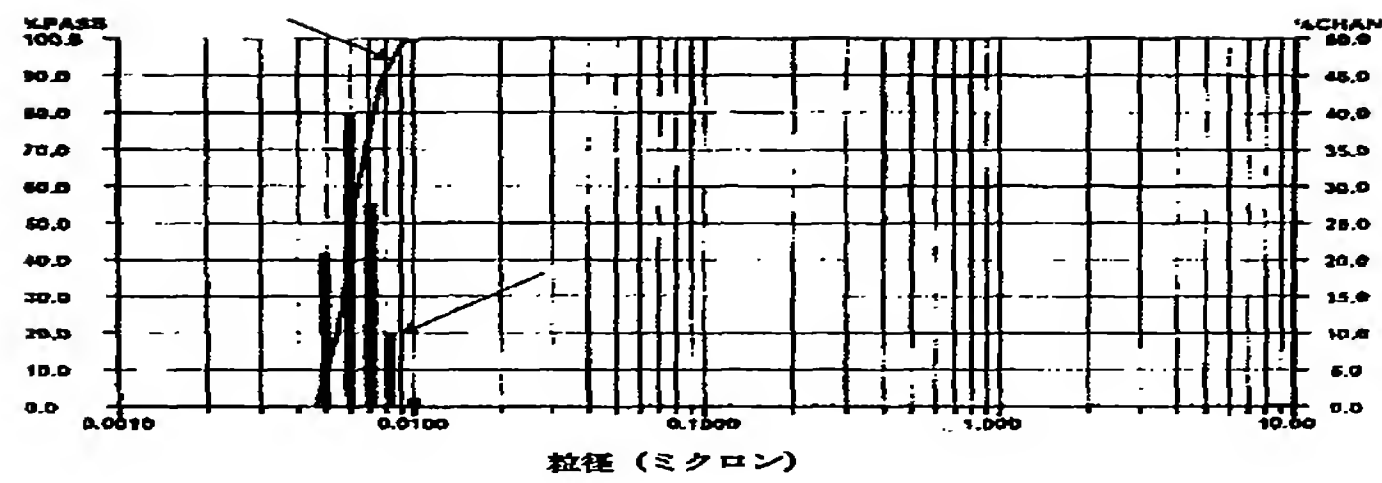
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5G301 CA08 CA12 CA17 CA19 CA22
 CA23 CA24 CA30 CD01
 5H026 AA06 BB03 BB08 CX05 EE12
 EE13 EE18 EE19 HH01 HH03
 HH04 HH05 HH08